

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $K(Na,Li)_2O-B_2O_3-GeO_2$ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Неволина Л.А., Королева О.Н., Штенберг М.В.

Институт Минералогии УрО РАН, г. Миасс, nevolina@mineralogy.ru

Борогерманатные системы содержат два катиона-стеклообразователя, формирующие смешанную структурную сетку. При этом, в зависимости от состава стекла, и бор, и германий способны менять свое координационное число. В щелочных системах атомы бора могут быть трех-, либо четырехкоординированными [Jellison, 1978]. Атомы германия, подобно кремнию в высокобарических силикатных расплавах, могут находиться в структуре стекла как в четырех-, так и в пяти- и шестикоординированном виде [Henderson, 2002; Zhang, 2017]. В связи с этой особенностью, борогерманатные стекла интересны с точки зрения структурных аналогов высокобарических магматических расплавов.

Для изучения закономерностей образования анионной структуры борогерманатных стекол в зависимости от соотношения катионов-стеклообразователей B_2O_3/GeO_2 и типа катиона-модификатора, применялись методы спектроскопии комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии. Методом твердофазного синтеза были изготовлены стекла системы $K_2O-B_2O_3-GeO_2$, в составе которых германий постепенно замещали бором, а также стекла, содержащие в качестве катиона-модификатора Na и Li. Составы синтезированных стекол приведены в таблице 1.

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния использовали спектрометр Horiba оснащенный монохроматором iHR320 с He-Ne лазером

Таблица 1. Составы синтезированных борогерманатных стекол

Обозначение	K_2O	Na_2O	Li_2O	B_2O_3	GeO_2	B_2O_3/GeO_2
0B70Ge	30	-	-	0	70	-
10B60Ge	30	-	-	10	60	0.17
20B50Ge	30	-	-	20	50	0.40
24B46Ge	30	-	-	24	46	0.50
30B40Ge	30	-	-	30	40	0.75
35B35Ge	30	-	-	35	35	1.00
40B30Ge	30	-	-	40	30	1.33
50B20Ge	30	-	-	50	20	2.50
60B10Ge	30	-	-	60	10	6.00
70B0Ge	30	-	-	70	0	-
30NaBGe	-	30	-	30	40	0.75
30LiBGe	-	-	30	30	40	0.75

(632.8 нм, 20 мВт). Инфракрасные спектры были получены на ИК-Фурье спектрометре исследовательского класса Nicolet 6500 Thermo Scientific. Образцы стекла навеской 2 мг истирали в сапфировой ступке, затем смешивали с KBr (530 мг), после чего смесь прессовали с откачкой воздуха и подогревом для получения прозрачных, однородных таблеток. Спектры пропускания были конвертированы в спектры поглощения с нормировкой на интенсивность.

Спектры комбинационного рассеяния борогерманатных стекол, содержащих 30 мол. % K_2O , приведены на рисунке 1.

При сопоставлении спектров исследуемых составов стекол наблюдаются закономерные изменения максимумов и интенсивностей полос. При замещении атомов германия атомами бора происходит постепенное изменение контура широкой полосы около 520 см^{-1} , представляющей собой суперпозицию нескольких полос, относящихся к колебаниям связей B-O-B [Maniu, 1997] и связей Ge(IV)-O-Ge(IV) [Mochida, 1984]. При изменении состава стекла от бората к германату на спектрах КР наблюдается полоса 680 см^{-1} , интенсивность которой максимальна при составе 50B20Ge. Данная полоса, вероятно, относится к колебаниям связей B-O-Ge [Koroleva, 2019], так как отсутствует в спектрах стекол 0B70Ge и 70B0Ge.

В стеклах с отношением $B_2O_3/GeO_2 \leq 2.5$ присутствует полоса 600 см^{-1} , отвечающая колебаниям структурных единиц, состоящих из связанных между собой тетраэдров $[GeO_4]$ и октаэдров $[GeO_6]$ [Kamitsos, 1996]. В то же время на этих спектрах отсутствуют полосы 1355 и 1490 см^{-1} , характерные только для составов с высоким содержанием бора и отвечающих антисимметричным валентным колебаниям B-O связей треугольников $BO_{3/2loose}$ и концевых B-O⁻, соответственно [Osipov, 2010].

В области средних частот КР спектров стекол с $B_2O_3/GeO_2 \geq 1.0$ наблюдается стремительный рост интенсивности полосы 765 см^{-1} и уменьшение полосы около 850 см^{-1} . Полоса 765 см^{-1} связана с симметричными валентными колебаниями шестичленных боратных колец, содержащих два атома бора в тетраэдрической координации [Furukawa, 1981; Kamitsos, 1987], полоса 850 см^{-1} – с германиево-кислородными тетраэдрами с одним немостиковым атомом кислорода [Henderson, 2010].

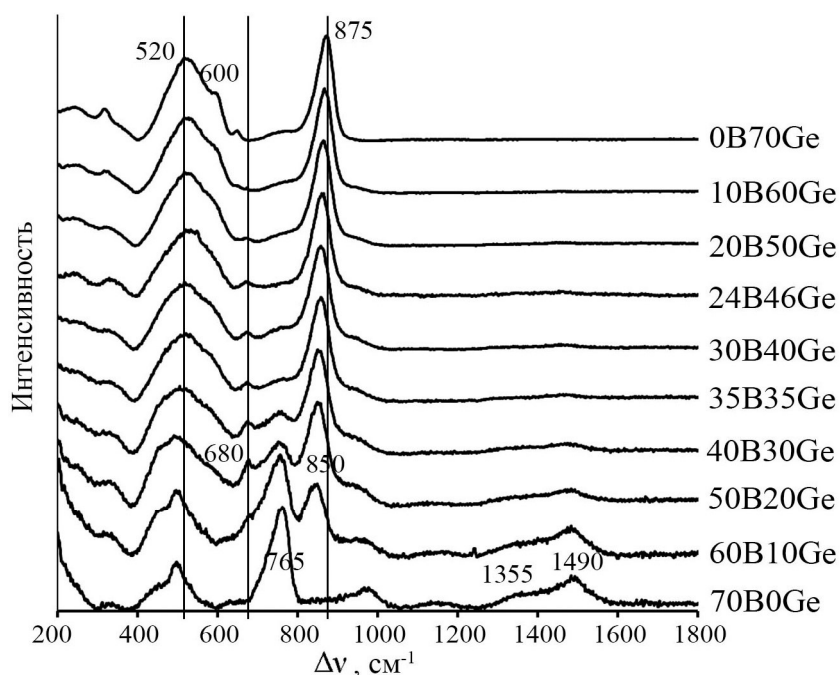
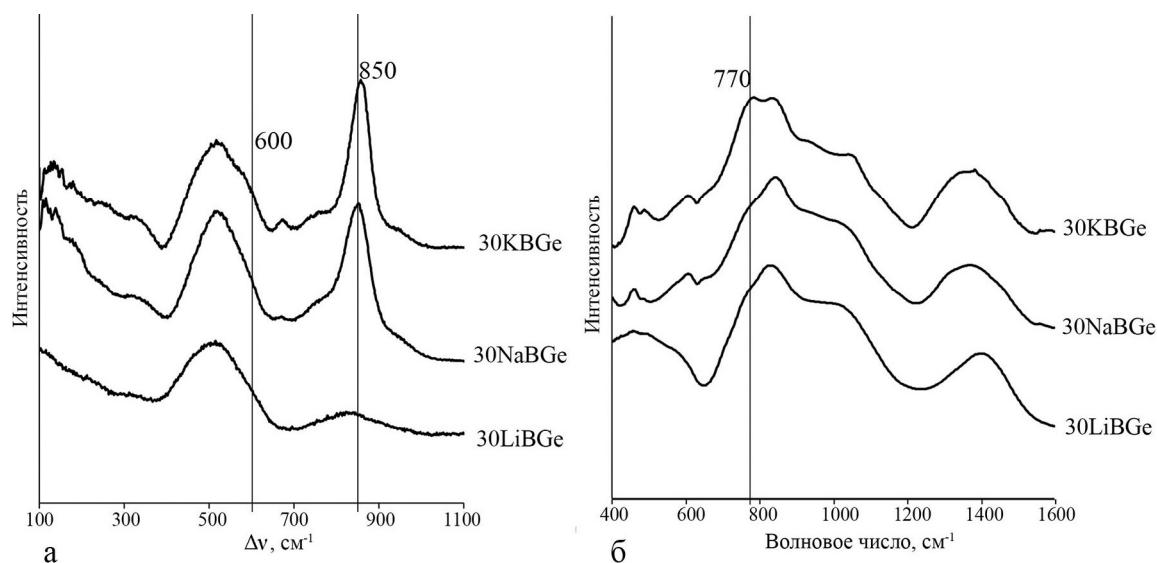
Рис. 1. Спектры КР стекол системы $K_2O-B_2O_3-GeO_2$ 

Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния (а) и инфракрасные спектры поглощения (б) щелочных борогерманатных стекол

На спектрах КР и ИК борогерманатных стекол с разными катионами-модификаторами наблюдаются некоторые отличия (рис. 2). В спектрах КР эти отличия выражены в большей интенсивности полосы 850 см^{-1} и появлении плеча 600 см^{-1} в спектре калиевого стекла. Данные полосы отвечают колебаниям германиево-кислородных тетраэдров с одним немостиковым атомом кислорода и колебаниям связанных между собой тетраэдров $[GeO_4]$ и октаэдров $[GeO_6]$, соответственно. В инфракрасных спектрах калиевого стекла, в отличие от натриевого и литиевого хорошо проявлена полоса 770 см^{-1} , связанная с валентными колебаниями Ge-O связей [Błaszczak, 2004].

Таким образом, из приведенной интерпретации спектров стекол следует, что при замещении атомов германия атомами бора в стеклах первоначально происходит переход атомов германия $Ge(VI) \rightarrow Ge(IV)$, появляются небольшие количества треугольных и тетраэдрических боратных группировок и образуются связи B-O-Ge. При увеличении количества атомов бора более чем в 2 раза превышающем количество атомов германия, судя по КР спектрам, количество германатных тетраэдров Q^3 резко уменьшается с одновременным ростом числа несимметричных треугольников BO_3 . Также показано, что атомы калия, по сравнению с натрием и литием, способствуют

формированию высококоординированных атомов германия. Исходя из рисунка 2, можно сделать вывод, что добавление оксида калия в состав борогерманатных стекол приводит к появлению немостиковых связей Ge-O (Q^3), тогда как присутствие оксида лития вызывает увеличение координационного числа бора с 3 до 4.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-05-00079.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blaszczyk K., Adamczyk A., Wedzikowska M., & Rokita M. Infrared studies of devitrification $Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2GeO_2$ glass. // Journal of Molecular Structure. 2004. V. 704(1-3). P. 275-279.
2. Furukawa T., & White W.B. Raman spectroscopic investigation of sodium borosilicate glass structure // Journal of Materials Science. 1981. V. 16(10). P. 2689-2700.
3. Henderson G.S., & Wang H.M. Germanium coordination and the germanate anomaly. // European Journal of Mineralogy. 2002. V. 14(4). P. 733-744.
4. Jellison G.E.Jr., Bray P.J. A structural interpretation of ^{10}B and ^{11}B NMR spectra in sodium borate glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1978. V. 29. № 2. P. 187-206.
5. Kamitsos E.I., Yiannopoulos Y.D., Karakassides M.A., Chrysikos G.D., & Jain H. Raman and infrared structural investigation of $xRb_2O \cdot (1-x)GeO_2$ glasses. // J. Phys. Chem. 1996. V 100 (28). P.11755-11765.
6. Koroleva O.N., Shtenberg M.V., Ivanova T.N. The structure of potassium germanate glasses as revealed by Raman and IR spectroscopy // J. Non-Cryst. Solids, 2019, Vol. 510, P. 143-150.
7. Maniu D., Ardelean I., Iliescu T., & Pantea C. Raman spectroscopic investigations of the structure of $xCuO \cdot (1-x)[3B_2O_3 \cdot K_2O]$ glasses. // Journal of Materials Science Letters. 1997. V. 16(1). P. 19-20.
8. Mochida N., Sakai K., & Kikuchi K. Raman spectroscopic study of the structure of the binary alkali germanate glasses. // J. Ceram. Assoc. Jpn. 1984. V. 92(1064). P. 164-172.
9. Osipov A.A., & Osipova L.M. Raman study of binary alkali borate glasses and melts in wide range. In K. Valentin P. & P. B.Z. (Eds.) // Properties and Structure of Oxide Glasses 2010. P. 119-140.
10. Zhang W.J., Wang W.C., Zhang Q.Y., & Jiang Z.H. New insights into the structure and physical properties of sodium and potassium germanate glass via the phase diagram approach. // J. Non-Cryst. Solids. 2017. V. 475. P. 108-115.